

·研究简报·

均苯四甲酸与对羟基吡啶超分子聚合物的制备^{*}

王毓江 唐黎明^{**} 陈 亮

(先进材料教育部重点实验室 清华大学化工系 北京 100084)

关键词 超分子聚合物, 氢键, 结构, 超分子性能

超分子聚合物(supramolecular polymer)是指单体单元间依靠可逆和高度取向的非共价作用力结合的、在溶液或本体中表现出聚合物特性的一类特殊聚合物^[1]. 其中, 氢键结合超分子聚合物因氢键的高度取向性及丰富的结合形式而具有特殊结构与性能, 已成为近期关注的热点^[2-4]. 文献中报道的氢键结合超分子聚合物主要有多重氢键结合和基于羧基与吡啶基的氢键结合(其键能可达 $45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[5])两类, 它们均可表现出和传统聚合物诸多类似的性质, 诸如高的溶液粘度、形成凝胶、具有弹性等, 同时其结构和性能又随温度等环境条件的变化而发生可逆变化, 使得这类超分子聚合物有很多潜在的应用. 基于多重氢键之间的相互叠加作用可形成多种超分子聚合物, 如 Meijer 等报道了四重氢键结合的脲酰嘧啶酮(ureidopyrimidinone)超分子体系^[6,7], 其单体单元的合成较复杂. 而基于羧基与吡啶基形成的超分子聚合物, 官能团通常处于不同的单体单元中^[8], 这一体系与基于多重氢键的体系相比更加易于制备.

本文通过简便的合成方法, 基于均苯四甲酸与对羟基吡啶制备了一种新的超分子单体单元(简称 SBU), 如图 1 所示, 该单体单元内既有羧基又有吡啶基, 依靠分子中多个羧基与吡啶基间的多个氢键作用, 形成了稳定的超分子凝胶及纤维.

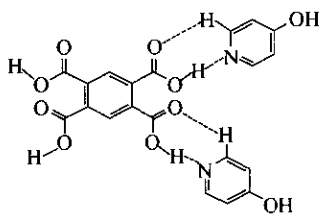


Fig. 1 Structural formula of supramolecular building unit (SBU)

1 原料及 SBU 的合成

均苯四甲酸(化学纯, 上海化学试剂公司产品)、对羟基吡啶(95%, Acros 公司产品)、二甲基亚砜(DMSO, 天津化学试剂一厂产品, 先减压蒸馏, 加入无水氧化铝静置过夜, 再减压蒸馏, 加无水硫酸镁保存).

按摩尔比为 1:2 的比例向装有干燥管、磁力搅拌、回流冷凝管的三口瓶中加入均苯四甲酸 2.54 g (0.01 mol) 和 1.90 g 对羟基吡啶 (0.02 mol), 再加入 20 mL 的 DMSO, 升温至 90℃, 搅拌反应 2 h, 冷却后将反应液倒入氯仿中, 沉淀出灰白色粗产物, 抽滤后用乙醇及丙酮各洗 3 次, 得到灰色粉末状产物, 熔程为 234 ~ 236℃, 产率 86%.

2 SBU 的结构分析

采用 Nicolet560 型 ATR-FTIR 红外分析仪分别测定两种原料及 SBU 的红外谱图, 结果如图 2 所示. SBU 红外谱图中各特征吸收峰归属如下, 1890 cm^{-1} 为吡啶基与羧基间形成氢键缔合状态的伸缩振动峰特征峰^[9,10]; 1645 cm^{-1} 为羰基出峰, 与均苯四甲酸羰基相比发生蓝移, 在均苯四甲酸中存在相邻羧羰基与羧羟基之间的缔合, 而当均苯四甲酸与对羟基吡啶结合后, 在 SBU 中羧羟基与吡啶氮之间形成氢键, 使羧羰基处于游离状态^[8], 从而使得羰基出峰发生蓝移; 3093 cm^{-1} 为羧酸上羟基的出峰, 与均苯四甲酸出峰相比发生了红移; 而均苯四甲酸在 3500 cm^{-1} 处出现的属于羧羟基的两个伸缩振动峰在 SBU 中也消失了. 对羟基吡啶中 3450 cm^{-1} 处形成氢键的羟基宽峰在 SBU 中消失, 红外分析的结果证明了 SBU 中吡啶基与羧基间形成了氢键.

以 D_2O 为溶剂, 采用 Bruker-500 型核磁共振仪分析 SBU, 所得氢核磁谱图如图 3 所示. 各峰

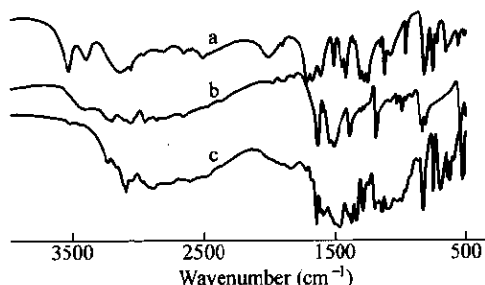


Fig. 2 IR spectra of (a) 1, 2, 4, 5-benzene tetracarboxylic acid, (b) 4-hydroxy pyridine and (c) SBU

(δ) 的归属为 $\delta 7.88$ (2H, Ar-H, a 峰), $8.16 \sim 8.18$ (4H, pyridyl H-2, b 峰), $6.99 \sim 7.00$ (4H, pyridyl H-3, c 峰). 由于谱图上只有 3 组峰, 且 a、b、c 3 组峰的积分值分别为 2.0, 3.8, 3.7, 积分比接近于 2:4:4, 说明两种原料间以 1:2 的比例形成了对称结构.

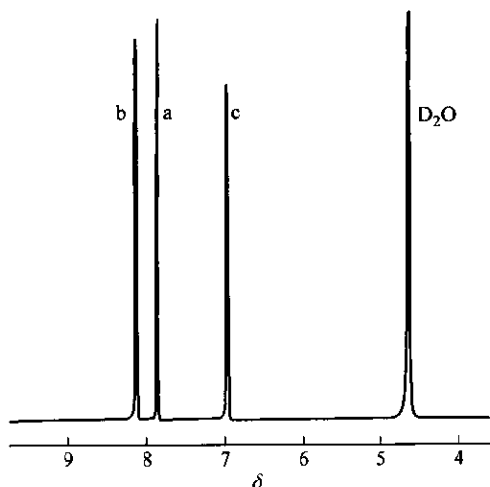


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of SBU

采用 FLASH EA1112 型元素分析仪分析 SBU, 各元素的含量为: C 53.93%, H 3.54%, N 6.26%, 根据图 1 结构式 $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{10}$ 计算的各元素含量为: C 54.05%, H 3.60%, N 6.31%, 测量值与计算值相符.

采用 Bruker D8 (Advance) 型 X 射线衍射仪 (Cu 靶, 25°C , 步长 0.020°) 分别测定两种原料与 SBU 的 X 射线衍射谱图, 结果见图 4, 可见 SBU 与原料的衍射图相比有很大差别, 表明 SBU 具有与原料不同的晶体结构. 均苯四甲酸在 $11.76^\circ(2\theta)$ 处有一弱峰对应晶面间距 d 为 0.757 nm , 该间距与该分子长度 0.739 nm (参考文献[11], 利用 Tinker program 及 MM2 算法计算得到) 很接近; 对羟基吡啶在 $9.88^\circ(2\theta)$ 处有一强峰, 其对应的晶面间距 d 为 0.903

nm , 该尺寸近似于分子长度 0.432 nm (参考文献[11]计算) 的两倍, 表明该分子以二聚体形式存在. 而 SBU 在 $8.38^\circ(2\theta)$ 处有一强峰, 其对应晶面间距 d 为 1.069 nm , 该值高于两种原料各自的分子长度而略低于两种原料的分子长度之和, 这是由于当形成氢键时, 羧基与吡啶基以一定方向连接^[12] 而不是以直线方式连接, 使得 SBU 单元的实际分子长度略小于两个原料分子长度之和, 这样对羟基吡啶应与均苯四甲酸在同一侧结合.

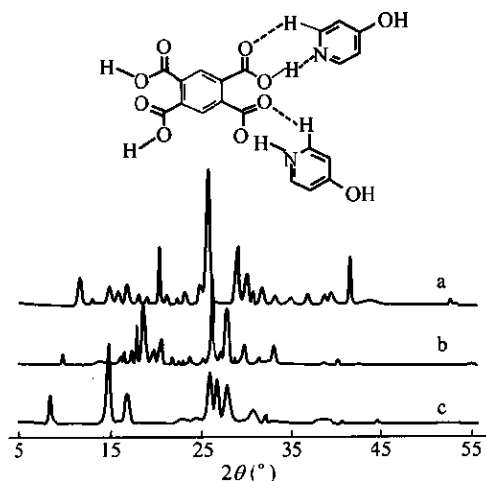


Fig. 4 X-ray diffraction spectra for (a) 1, 2, 4, 5-benzene tetracarboxylic acid, (b) 4-hydroxy pyridine and (c) SBU

基于上述分析, 可以确定 SBU 具有图 1 的结构, 该结构的形成可能是当均苯四甲酸中某一个羧基与吡啶基结合后, 破坏其与相邻羧基间的缔合, 使处于其邻位上的羧基游离出来, 并进一步与吡啶基结合, 从而选择性地形成图 1 的结构.

3 超分子凝胶及纤维

由于 SBU 单元中同时含两个有羧基与两个吡啶基, 它可基于氢键作用形成超分子聚合物. 将 0.15 g 的 SBU 溶于 2 mL DMSO 加入玻璃瓶中, 在室温下搅匀后形成灰色悬浊液, 将瓶置于油浴中加热到 110°C 时, 悬浊液完全变为红色透明溶液, 将此溶液置于室温 (25°C), 在冷却过程中瓶中自然形成灰色凝胶, 将瓶倒置后, 没有观察到流动的现象, 体现出典型凝胶的特点^[13], 不断重复该加热-冷却过程, 则体系可在溶液-凝胶之间不断转换, 体现出温度响应性的特点. 若缓慢摇晃装有凝胶的小瓶, 则凝胶逐渐被破坏, 并最终成为可流动的状态 (如图 5 所示), 表明氢键可被机械作用破坏, 这种剪切变稀的性质与某些传统高分子聚合物 (如聚丙烯酰胺) 类似.

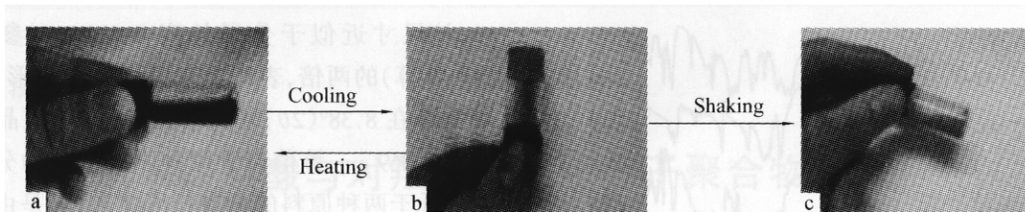


Fig. 5 Temperature and mechanoresponsive gel

a) 110°C; b) 25°C; c) 25°C;

另外,将少量 SBU 粉末置于载玻片间并加热至熔化,移出热台并在 25°C 室温中自然冷却,当冷却时间在 30 s 以内,用手将载玻片迅速拉开,均可观察到载玻片间形成的数厘米长的纤维(如图 6 所示),并且纤维的长度随放置时间延长而增长.进一步延长时间, SBU 完全凝固,玻璃片被 SBU 粘牢,不能用手拉开,表明 SBU 与玻璃间形成了强的粘接力.如果将凝固后的 SBU 重新加热熔化,冷却过程又可重复拉丝.

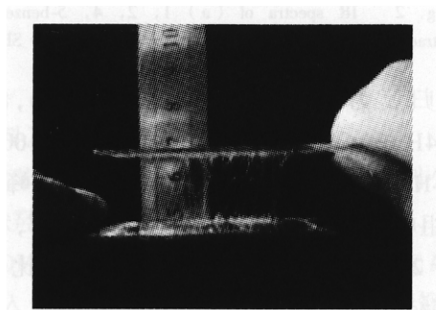


Fig. 6 Fibers formed from the melting SBU

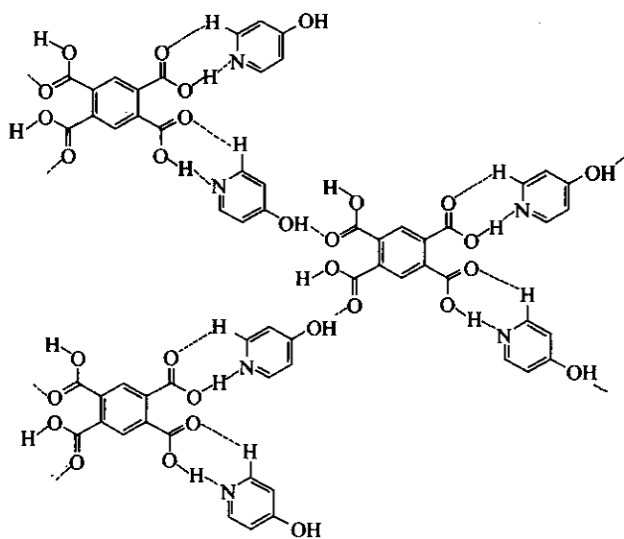


Fig. 7 Formation of supramolecular structure based on multiple hydrogen bonds of SBU

上述结果表明,小分子 SBU 单体间依靠分子间多个氢键作用,在一定条件下形成了超分子凝胶和纤维,体现出与传统聚合物类似的性质,同时这些超分子结构随环境温度变化而发生可逆的变化,体现出温度响应的特点.单体单元基于多重氢键作用而相互连接并形成图 7 所示的超分子结

构,在 SBU 单元中当羧基与吡啶基形成氢键之后,吡啶环电子云向 N 原子偏移,使得羟基提供质子能力加强,羟基作为质子供体与另一分子的质子受体羧基形成氢键,使分子链得以延长,凝胶结构的形成表明分子间可形成多重相互作用.

REFERENCES

- 1 Brunsveld L, Folmer B J B, Meijer E W, Sijbesma R P. *Chem Rev*, 2001, 101: 4071 ~ 4097
- 2 Lehn J M. *Polym Int*, 2002, 51: 825 ~ 839
- 3 Ciferri A. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 511 ~ 529
- 4 Bosman A W, Brunsveld L, Folmer B J B, Sijbesma R P, Meijer E W. *Macromol Symp*, 2003, 201: 143 ~ 154
- 5 Prins L J, Reinhoudt D N, Timmerman P. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 2382 ~ 2426
- 6 Sijbesma R P, Beijer F H, Brunsveld L, Folmer B J B, Hirschberg J H K, Lange R F M, Lowe J K L, Meijer E W. *Science*, 1997, 278: 1601 ~ 1604
- 7 Folmer B J B, Sijbesma R P, Versteegen R M, VanderRijt J A J, Meijer E W. *Adv Mater*, 2000, 12: 874 ~ 878
- 8 Chen Dongzhong(谌东中), Wan Lei(万雷), Fang Jianglin(方江邻), Yu Xuehai(余学海). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2002, (6): 734 ~ 737
- 9 Lee C M, Jariwale C P, Griffin A C. *Polymer*, 1994, 35: 4550 ~ 4554
- 10 Pourcain C B S, Griffin A C. *Macromolecules*, 1995, 28: 4116 ~ 4121
- 11 He C B, Donald A M, Griffin A C, Waigh T, Windle A H. *J Polym Sci, Part B-Polym Phys*, 1998, 36: 1617 ~ 1624
- 12 Zhang J, Wu L X, Fan Y G. *J Mol Struct*, 2003, 660: 119 ~ 129
- 13 Estroff L A, Hamilton A D. *Chem Rev*, 2004, 104: 1201 ~ 1217

SYNTHESIS OF SUPRAMOLECULAR POLYMER DRIVED FROM 1,2,4,5-BENZENE TETRACARBOXYLIC ACID AND 4-HYDROXY PYRIDINE

WANG Yujiang, TANG Liming, CHEN Liang

(*Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract A new kind of supramolecular building unit (defined as SBU) having two phenolic hydroxyl groups (proton donors) and two aromatic carboxyl groups (proton acceptors) was synthesized from 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic acid and 4-hydroxy pyridine by a simple procedure. Based on ¹H-NMR, IR, EA and XRD analyses, the structure of SBU was defined. Under suitable conditions, supramolecular gels and fibers were formed from the building unit through multiple hydrogen bonds between the donors and the acceptors. These supramolecular structures demonstrated strong temperature dependant features.

Key words Supramolecular polymer, Hydrogen bond, Structure, Supramolecular property